

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】特開平 9 - 230600

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 230600

(43) 【公開日】平成 9 年 (1997) 9 月 5 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) September 5 day

(54) 【発明の名称】パターン形成方法

(54) [Title of Invention] PATTERN FORMATION METHOD

(51) 【国際特許分類第 6 版】 G03F 7/075 511
7/038 505 7/039(51) [International Patent Classification 6th Edition] G03F 7/075 511
7/038 505 7/039 501

501 7/40

7/40 H01L 21/027

H01L 21/027

【FI】 G03F 7/075 511 7/038 505 7/039 501

[FI] G03F 7/075 511 7/038 505 7/039 501

7/40 H01L 21/30 502

H01L 21/30 502 R

R

【審査請求】未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】9

[Number of Claims] 9

【出願形態】OL

[Form of Application] OL

【全頁数】7

[Number of Pages in Document] 7

(21) 【出願番号】特願平 8 - 40933

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 - 40933

(22) 【出願日】平成 8 年 (1996) 2 月 28 日

(22) [Application Date] 1996 (1996) February 28 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000005108

[Applicant Code] 000005108

【氏名又は名称】株式会社日立製作所

[Name] HITACHI LTD. (DB 69-054-1503)

【住所又は居所】東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kanda Surugadai 4-Chome 6

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】森澤 拓

[Name] Morisawa Taku

【住所又は居所】東京都国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地
株式会社日立製作所中央研究所内

[Address] Inside of Tokyo Kokubunji City Higashi Koigakubo 1-Chome No.280 area Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Central Research Laboratory

【氏名】白石 洋

[Name] Shirashi Ocean

【住所又は居所】東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

[Address] Inside of Tokyo Kokubunji City Higashi Koigakubo 1-
Chome No.280 area Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Central
Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】古澤 健志

[Name] Furusawa Kenji

【住所又は居所】東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

[Address] Inside of Tokyo Kokubunji City Higashi Koigakubo 1-
Chome No.280 area Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Central
Research Laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

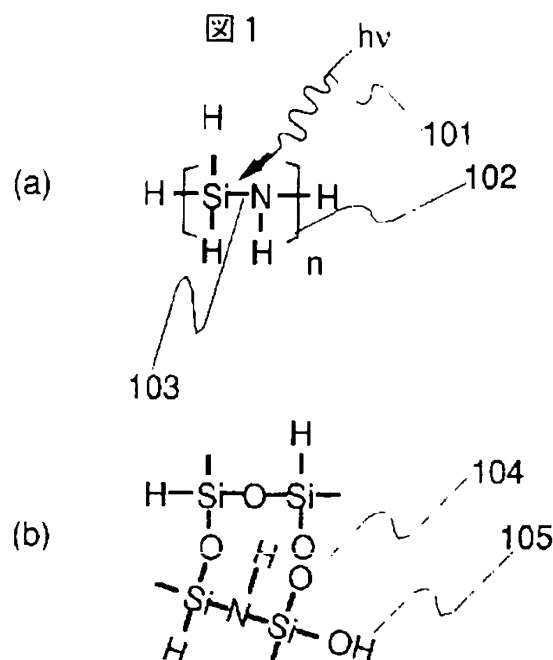
(57) [Abstract]

【解決手段】被加工材を主表面に有する基体上に形成したシラザン結合（図1、103）を含むレジスト膜に、選択的に光を照射して露光部を直接光酸化し、これを現像して露光部または未露光部を選択的に除去してレジストパターンを形成し、これをマスクとして、下地被加工材をエッチングする。

[Means of Solution] Irradiating selectively light to resist film which includes silazaneconnection (Figure 1 and 103) which was formed on group body which possesses the material being fabricated in main surface, photooxidation doing exposed part directly, developing this and selectively removing exposed part or unexposed part it forms resist pattern, the etching it does substrate material being fabricated with this as mask.

【効果】高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、優れた寸法制御性を有し、かつ工程数の少ない低コストでスループットの高いパターン形成が可能となり、半導体装置製造に有用である。

[Effect(s)] High resolution and big dry etching resistance, it possesses dimensional control which is superior, pattern formation where throughput is high with low cost where at the same time number of steps is little becomes possible, it is useful in the



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シラゼン結合を含むポリマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を基体上に形成する第 1 の工程、上記感光性膜に遠紫外光を選択的に露光し、該露光された部分のシラゼン結合を切断することにより光酸化する第 2 の工程、上記感光性膜を現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しパターンを形成する第 3 の工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 半導体光リソグラフィを用いてパターンを形成する工程において、シラゼン結合を含むポリマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を基体上に回転塗布により形成する第 1 の工程、上記感光性膜に波長 220 nm 以下の光を選択的に露光し、該露光された部分のシラゼン結合を切断することにより光酸化する第 2 の工程、上記感光性膜をウェット現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しパターンを形成する第 3 の工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

[Claim(s)]

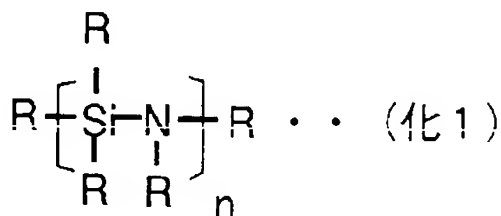
[Claim 1] First step which forms thin film which consists of photosensitive material which forms polymer or oligomer which includes silazane connection as main component on the substrate. second step which selectively exposes far ultraviolet light to above-mentioned photosensitive membrane, said by cutting off silazane connection of portion which is exposed photooxidation it does. Developing above-mentioned photosensitive membrane, pattern formation method which designates that the step of 3rd which above-mentioned exposed part, selectively removes membrane other than or above-mentioned exposed part and forms pattern is included as feature.

[Claim 2] Thin film which consists of photosensitive material which forms polymer or oligomer which includes silazane connection in step which forms pattern making use of semiconductor photolithography, as main component on substrate first step which is formed with spin coating. second step which selectively exposes light of wavelength 220 nm or less to the above-mentioned photosensitive film, said by cutting off silazane connection of portion which is exposed photooxidation it does. wet developing above-mentioned photosensitive film, pattern formation method

【請求項3】上記第2の工程において、A・Fエキシマレーザー光を用いて露光する事を特徴とする請求項3記載のパターン形成方法。

【請求項４】前記感光性材料の主成分たるポリマー又はオリゴマーが、化１の一般式で表される化合物、またはこれらの混合物である事を特徴とする請求項２記載のハターン形成方法。

【化 1】



n は自然数

図中のRは水素基、又は水酸基、又は無機物塩基の何れかを表す。

【請求項5】前記第3の工程の後、S・O化する工程を含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項6】前記基体が被加工材を主表面に有し、前記パターンをマスクとして上記被加工材をエッチングする第4の工程を含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法

【請求項7】前記エッチング後、前記マスクパターンを除去しないことを特徴とする請求項6記載のハタン形成方法。

【請求項 8】半導体装置製造方法で前記装置の主表面にハターンを形成する方法において、シラザン結合を含むオリゴマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を上記装置表面に形成する第 1 の工程、上記感光性膜に波長 220 nm 以下の光を用いて選択的に露光し、露光された部分のシラザン結合を切断して上記露光部を光酸化する第 2 の工程、上記感光性膜を現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しハターンを形成する第 3

mentioned exposed part, selectively removes film other than above-mentioned exposed part and forms pattern is included as feature.

[Claim 3] Pattern formation method which is stated in Claim 3 which designates that reexposes in above-mentioned second step, making use of ArF excimer laser light as feature

[Claim 4] Main component barrel polymer or oligomer of afore mentioned photosensitive material, pattern formation method which is stated in Claim 2 which designates that it is a compound or these blend which is displayed with General Formula of Chemical Formula 1 as feature.

[Chemical Formula 1]

R of in the diagram hydrogen group, or hydroxy group. displaces the or inorganic substance base which.

[Claim 5] After step of aforementioned 3rd, to SiO₂ pattern formation method which is stated in Claim 1 which designates that step which is converted is included as feature.

{Claim 6} Pattern formation method which is stated in Claim 1 which designates that step of 4th where aforementioned substrate has material being fabricated in the main surface, with aforementioned pattern as mask etching does the above-mentioned material being fabricated is included as feature.

[Claim 7] Description above after etching, pattern formation method which is stated in the Claim 6 which designates that aforementioned mask pattern is not removed as feature.

[Claim 8] Regarding to method which with semiconductor device manufacturing method forms pattern in thermian surface of aforementioned equipment, first step which forms thin film which consists of photosensitive material which forms polymer or oligomer which includes silazane connection as main component in above-mentioned equipment surface. Cutting off silazane connection of portion which selectively itexposes to above-mentioned photosensitive film making use

ことを特徴とする半導体装置製造方法。

【請求項 9】 前記第 4 の工程の後、前記マスクパターンを除去しないことを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学的リソグラフィ装置を用いたパターン形成方法及び上記技術を用いた半導体装置製造方法に関するもので、特に MOS 半導体装置製造方法に適する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置製造では回路の高集積化とスループットを両立するパターンの形成技術として、短波長光源による光リソグラフィ技術が用いられている。現在、次世代短波長光源として ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）の研究が進められている。

【0003】 様々な従来レジストパターン形成方法については、例えば「レジスト材料・プロセス技術」技術情報協会刊の第 1 章 1 ～ 5 節等に論じられている。

【0004】 また、配線、容量等のパターンを加工する際、該被加工基体 301 上に酸化シリコン膜 302 を形成し、単層有機レジスト法によってパターン形成 303（図 3 a）して、下地酸化シリコン膜に該パターンを転写した後、該転写パターン 303 をエッチングマスクとして上記配線等 301 の加工を行うハードマスク法（図 3 b）が知られている。上記ハードマスク法や多層法の工程を簡略化するために、露光により被加工基体 301 上に直接 SiO_x パターン 302 を形成（図 3 c）して下地の加工 301 を行うハードマスク直接形成法（図 3 d）が検討されている。

done. Developing above-mentioned photosensitive film, step of 3rd which the above-mentioned exposed part, selectively removes film other than the or above-mentioned exposed part and forms pattern. After description above developing, with aforementioned pattern as the mask, semiconductor device manufacturing method, which designates that step of 4th which aforementioned semiconductor device device material etching is done is included as a feature.

[Claim 9] After step of aforementioned 4th, semiconductor device manufacturing method, which is stated in Claim 8 which designates that aforementioned mask pattern is not removed as a feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention being something regarding pattern formation method, which uses optical lithography equipment and the semiconductor device manufacturing method which uses above-mentioned technology, is suited for the especially MOS semiconductor device manufacturing method.

[0002]

[Prior Art] Photolithography technology due to trend to short wavelengths light source with semiconductor device manufacturing both achievements is done trend to high integration and throughput of circuit as forming technology of pattern which, is used. Research of ArF excimer laser (wavelength 193 nm) is advanced presently, as next generation short wavelength light source.

[0003] Various until recently concerning resist pattern formation method, it is discussed to the Chap. 1 1 to 5 paragraph etc of for example "resist material * process technology" technology information society publication.

[0004] In addition, when processing metallization and capacity or other pattern, silicon oxide film 302 is formed on said suffering processing substrate 301, pattern formation 303 (Figure 3a) doing by the monolayer organic resist method, after copying said pattern to substrate silicon oxide film, hard mask method (Figure 3b) which processes 301 such as above-mentioned metallization with said transfer pattern 302 as etching mask is informed. Above-mentioned hard mask method and in order to simplify step of multilayer method, directly forming (Figure 3c) SiO_x pattern 302 hard mask, which does the processing 301 of substrate forming method (Figure 3d) is

【0005】上記ハードマスク直接形成法に用いる材料プロセスとして、シロキサン結合を持つ材料を光酸化によりパターン形成してそれをマスクに下地の加工を行うパターン形成方法（特願平7-127769）、又はポリシロキサンに酸発生剤（特開平6-267137）等を用いるパターン形成方法等が知られている。

【0006】また、印刷用感光性平板として、紫外線露光により光酸発生剤より生成した酸を用いてシラザン結合を開裂することによりポジ型に働、感光性材料も提案されている（特開昭61-16687）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記シラザン結合を用いた酸発生剤を含むポジ型感光性材料は、220nm以下でシラザン結合自体が強い吸収を持つためポジ型として機能しない。

【0008】上記ArF用化学増幅型有機レジストは、配線等の金属材料の加工にはエッチング耐性が十分でない等の問題がある。

【0009】上記ハードマスク直接形成法に用いる材料プロセスは、有機物を含むことや化学増幅型のためプロセス裕度に乏しいことといった問題がある。

【0010】本発明の目的は、以上の問題を解決して、極めて大きなドライエッチ耐性を有するパターン形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下地基体上にシラザン結合を含むポリマー又はオリゴマーを主成分とする感光性材料からなる薄膜を形成した後、その膜を波長220nm以下の光源を用いて選択的に露光して露光部を光酸化し、その後現像して露光部又は未露光部の膜を選択的に除去しパターンを形成する事によって達成される。本方法は、波長220nm以下の短波長光源を用いて露光することにより、直接シラザン結合を開裂して光酸化反応を高効率に起こすことを特徴としている。そのため、上記パターン形成法は、前記感光性平板用シラザン含有レジストと用途が違う上に、安定性プロセス裕度等に優れており、構成も作用も違う別発明であることは明らかである。

[0005] Pattern formation doing material which has siloxane bond as material process which the above-mentioned hard mask directly is used for forming method, by photooxidation, that pattern formation method (Japan Patent Application Hei 7-127769) pattern formation method etc which uses, or acid generator (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-267937) etc which processes substrate in mask for polysiloxane is informed.

[0006] In addition, as photosensitive flat plate for printing, with ultraviolet light exposure making use of the acid which is formed from photo acid generator also photosensitive material which works in the positive type by cision doing silazane connection is proposed, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-16687).

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] Positive type photosensitive material which includes acid generator which uses above-mentioned silazane connection because it has absorption where silazane connection itself is strong with 220 nm or less does not function as positive type.

[0008] Chemically amplifying type organic resist for above-mentioned ArF is a or other problem where etching resistance is not fully in processing wiring or other metallic material.

[0009] Material process which above-mentioned hard mask directly is used for the forming method because of thing and chemically amplifying type which include organic substance is a problem such as thing which is lacking in process leeway.

[0010] Object of this invention, solving problem above, is to offer pattern formation method which possesses quite big dry etching resistance.

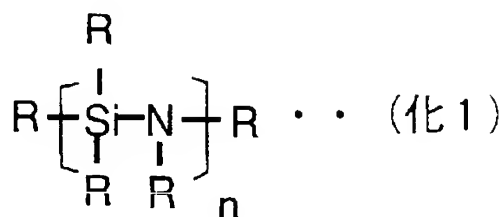
[0011]

[Means to Solve the Problems] After forming thin film which consists of photosensitive material which designates the polymer or oligomer which includes silazane connection on substrate as main component, the selectively exposing film making use of light source of wavelength 220 nm or less, the exposed part photooxidation it does above-mentioned object, after that develops and selectively removes film of exposed part or the unexposed part and it is achieved by forming pattern. This method connecting directly silazane by exposing making use of short wavelength light source of wavelength 220 nm or less, cleavage has designated that it causes photooxidation reaction in high efficiency as feature.

【0012】上記シラザン結合を持つ感光性材料として、化1の一般式で表される化合物、またはこれらの混合物を用いることができる。

【0013】

【化1】



【0014】化1の図中のRは水素基、又は水酸基、又は無機物塩基の何れかを表す。

【0015】本発明の反応機構をポリヒドロシラザン102の場合について、図1を用いて説明する。

【0016】基体上に回転塗布法等により形成した上記膜にエキシマレーザー光101を照射すると、露光エネルギーは主にシラザン結合103に吸収されて（図1a）露光部中感光分子の化学結合が活性化される。上記切断により活性化された結合は酸素分子104、又は水105等と反応してSi-Ox化する（図1b）。そのため上記露光においては、酸素分子と水分子の存在が反応に重要である。

【0017】上記光酸化反応は化学増幅反応ではないので寸法制御に優れ、かつ環境耐性をもつ化学反応である。このため、従来化学増幅型レジストにおける（1）空気中アミン等の微量のコンタミネーションにより露光後表面難溶化層が生じる。（2）レジスト感度が空気中放置時間に依存する。（3）露光後の熱処理（PEB）による触媒反応を用いるため、PEBの条件のわずかな変動により感度や寸法が大き・ばらついてしまう。（4）露光部に発生した酸触媒がレジスト

panel and in addition to the fact that application is different, is superior in stability and the process leeway etc. it is clear to be a difference invention where constitution and action are different.

[0012] Compound or these blend which is displayed with General Formula of the Chemical Formula 1 as photosensitive material which has above-mentioned silazane connection, can be used.

[0013]

[Chemical Formula 1]

[0014] R of in the diagram of Chemical Formula 1 hydrogen group, or hydroxy group, displays or inorganic substance base which.

[0015] Reaction mechanism of this invention is explained concerning, making use of the Figure 1 in case of poly hydro silazane 102.

[0016] When excimer laser light 101 is irradiated to above-mentioned film which was formed with spin coating method etc on substrate, as for exposure energy being absorbed mainly in silazane connection 103, chemical bond of the exposure to light molecule in (Figure 1a) exposed part is activated. oxygen molecule 104, reacting with or water 105 etc. to SiOx it converts connection which is activated by above-mentioned cutting (Figure 1b). Because of that existence of oxygen molecule and water molecule is important in reaction at time of above-mentioned exposing.

[0017] Because above-mentioned photooxidation reaction is not chemically amplifying reaction, it is a chemical reaction which is superior in dimensional control, at same time has environment resistance. Because of this, after exposing surface layer made poorly soluble occurs due to contamination of the amine or other trace amount in (1) air until recently in chemically amplifying resist. (2) resist sensitivity depends on holding time in air. In order to use catalytic reaction due to

【0018】この反応は以下の実験結果からも裏付けらる

【0019】第1に、上記ポリヒドロシラゼンのArFエキシマレーザー露光前後のフーリエ赤外吸収スペクトル変化を調べたところ、ArF露光後にシラゼン結合による吸収が減少し、シロキサン結合による吸収が増大する。このことは上記ArF（フォトンエネルギーが約6.4 eV）露光により、上記ポリヒドロシラゼン中のシラゼン結合（結合エネルギーが4.4 eV）やシリコンと水素（結合エネルギーが3.24 eV）の結合を切断し、シロキサン結合（エネルギーが8.3 eV）生成する光酸化反応をしている。

【0020】第2に、上記ポリヒドロシラゼンは波長220 nm以上の光に対しては透明であるが、波長220 nm以下光に対しては吸収が強くなりArFエキシマレーザーの波長（193 nm）では殆ど光を透過しない（吸収率=20/μm）。そして、ArF露光により強くブリーチング（吸収率=0.3/μm）することは、効率よくSi・O₂（193 nmで透過率90%以上）化することを示している。

【0021】上記短波長露光によりSi・O₂化した該露光部はアルカリ溶液、又はアルコール等の現像液にたいして溶解速度の選択比を得ることができ、メザ型パターンを得ることができる。なお現像コントラストを向上させるため現像液、現像液濃度等を最適化する事が好ましい。

【0022】以上の説明では、ポリヒドロシラゼンの場合について述べたが、本発明の趣旨を変えない範囲のシラゼン含有感光材料をすべて用いることができる。

【0023】また、上記感光材と上記基体との密着性を強化するため、下地基体に表面処理を行うことや上記感光材に密着性を向上させる材料を添加することが好ましい。さらに、上記感光性材料に遠紫外光照射によってラジカルを発生させる化合物を導入、混合することは感度の向上に極めて有効である。

【0024】上記の工程は、必要に応じて6工程化

condition of PEB, acid catalyst which occurs in (4) exposed part scattering does in resist and the or other problem where sum (1.193 in) step controllability is bad can be evaded.

[0018] As for this reaction even from experimental result below support and others.

[0019] In 1st, when Fourier infrared absorption spectrum change approximately of ArF excimer laser exposure of the above-mentioned poly hydro silazane was inspected, after ArF exposing the absorption with silazane connection decreases, absorption with the siloxane bond increases. this silazane connection in above-mentioned poly hydro silazane (bond energy 4.4 eV) and cutoff connection of silicon and hydrogen (bond energy 3.24 eV) with above-mentioned ArF (photon energy approximately 6.4 eV) exposure, siloxane bond (energy 8.3 eV) has shown photooxidation reaction which is formed.

[0020] In 2nd, above-mentioned poly hydro silazane is transparent vis-a-vis the light of wavelength 220 nm or greater, but absorption becomes strong vis-a-vis wavelength 220 nm or less light and with wavelength (193 nm) of ArF excimer laser almost does not transmit light (absorbance = 20/μm). To be strong bleaching (absorbance = 0.3/μm) doing has shown fact that to SiO₂ (With 193 nm transmittance 90% or higher) it converts efficiently and, with ArF exposure.

[0021] To SiO_x said exposed part which is converted be able to acquire selectivity of dissolution rate very in alkali solution, or alcohol or other developer with above-mentioned short wavelength exposure, negative type pattern can be acquired. Furthermore, in order development contrast to improve, optimization the developer and developer concentration etc it is desirable to do.

[0022] In explanation above, you expressed concerning in case of poly hydro silazane, but silazane content photosensitive material of range which does not change the gist of this invention can be used entirely.

[0023] In addition, in order to strengthen conformity of above-mentioned photosensitive material and above-mentioned substrate, conformity it is desirable especially and above-mentioned photosensitive material which do surface treatment in the substrate substrate to add material which improves. Furthermore, in above-mentioned photosensitive material to introduce and quite it is effective to improvement of sensitivity to max compound which generates radical due to far ultraviolet light lighting.

[0024] Above-mentioned SiO_x pattern, because to SiO₂ it has c

SiO_xパターンをマスクとして下地ポリシリコン等をドライエッチング加工すると、有機物によって構成された従来のレジストをマスクとする場合より1桁以上高い選択比が得られる。また、露光により半分程度しか酸化しない上記シラン系材料を用いて直接形成したハードマスクと比してもエッチング耐性が高い。

[0025] 上記露光時ブリーチングの効果により、下地基体からの反射と膜内多重干渉による寸法変動の影響を抑えられる。また、少なくとも1～4 μmの膜厚の良好な形状のレジストパターンを形成可能である。

[0026] 上記感光性材料に、金属錯体、又は有機金属、又は金属酸化物等を添加するとドライエッチング耐性が向上する。上記の性質はアルミ系、タンブステン系等の金属膜のドライエッチングマスクに適用する際、大きな利点となる。

[0027] また、本材料は過去の2層レジスト法における上層レジストとして用いることが可能なことはいうまでもない。また、ウェットエッチングのマスクに用いることも可能である。

[0028] 上記現像後、基体を100度以上に加熱する、又は酸素アッシングや酸素リアクティブイオンエッチング等により酸素プラズマにさらす、又は波長300 nm以下の光を照射する等によって、上記パターンのSiO₂化を促進してドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができる。

[0029] 一方、窒素雰囲気中や還元雰囲気中で加熱することにより、レジストパターンをシリコンナイトライド化する事も可能であり、ドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができる。

[0030] 上記SiO_xレジストパターンは下地エッチング加工後、機械的な研磨、又は希フッ酸や強アルカリ等ウェット工程、又はフッ素ガス系等を用いたドライエッチング等により除去することができる。

[0031] 前述した、ドマスカ法、多層レジスト法等を含めた従来の有機レジストを用いるパターン形成工程は、上記パターン形成方法に代替可能である。これにより工程数の少ない寸法制御に優れたパターン形成が可能である。

Because of that, when substrate polysilicon etc dry etching is done with the above-mentioned SiO_x pattern as mask, when conventional resist which is formed by the organic substance is designated as mask compared to, one order or more high selectivity is acquired. In addition, comparing with hard mask which was formed directly with exposure only half extent making use of above-mentioned silane material which the oxidation is not done etching resistance is high.

[0025] At time of above-mentioned exposure with effect of bleaching, reflection from substrate substrate and influence of dimensional variation with multiple interference inside film are held down. In addition, resist pattern of satisfactory shape of film thickness of the 1.4 μm it is a formable at least.

[0026] When in above-mentioned photosensitive material, metal complex, or organometal, the or metal oxide etc are added, dry etching resistance improves. Above-mentioned property when applying to dry etching mask of aluminum-based and the tungsten or other metal film, becomes big benefit.

[0027] In addition, as for this material as for being possible to use as the top layer resist in two-layer resist method of past it is not necessary to say. In addition, also it is possible to use for mask of wet etching.

[0028] After description above developing, substrate is heated above the 100 degrees, it exposes to oxygen plasma with or oxygen ashing and the oxygen reactive ion etching etc, promoting SiO₂ conversion of above-mentioned pattern light of or wavelength 300 nm or less is irradiated with such as, you can improve property of dry etching resistance and moisture absorption or other film.

[0029] On one hand, to silicon nitride also it is possible by heating in nitrogen atmosphere and in reducing atmosphere, to convert resist pattern, property of dry etching resistance and the moisture absorption or other film can be improved.

[0030] As for above-mentioned SiO_x resist pattern after substrate etching, wet step such as mechanical polishing, or dilute hydrofluoric acid and strong alkali. It can remove with dry etching etc which uses or fluorine gas system etc.

[0031] Pattern formation step which uses conventional organic resist which includes aforementioned hard mask method and multilayer resist method etc is substitution possible in above-mentioned pattern formation method. Because of this pattern formation which is superior in dimensional control where the number of steps is little is possible.

【0032】本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。

FIG. 23A is a cross-sectional view of a substrate after etching.

LSIの製造に適用することができる。MOS半導体の場合、LOCOSフィールド酸化のマスクに用いるシリコンナイトライド膜の直接ハターン形成や、アモルファスシリコン又はメタル等のゲート材料のハターン形成、タンバステンや銅等の配線材料のハターン形成、スルーホール形成等様々な工程で上記ハターン形成方法を利用することができる。この際ArFエキシマレーザーステッパーを用いて露光することが望ましい。工程が簡単のためスループットと歩留まりがよい利点がある。また、寸法制御性がよいため、ゲートの閾値電圧をはらつきを抑えた性能の良いLSIを製造できる。

【0033】上記ハターンは下地加工後、除去しても良いが、除去せずに半導体装置中に残せば製造工程は一層簡便になる。この場合その誘電率がCVDシリコン酸化膜等に比べて小さい、また上記ハターン中に有機分を含まないため信頼性が高い等の利点がある。また、デバイスの構造上等の理由により、通常のCVD膜や有機ポリイミド膜と組み合わせて使用することも可能である。

【0034】

【発明の実施の形態】

（実施例1）基板上にポリヒドロシラゼンのキシレン15重量パーセント溶液を2000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚500nmレジスト膜を形成した。ポリヒドロシラゼンはスピンコートにより膜厚30～1000nmの均一な薄膜が用意に形成可能である。また、アルコール系の溶媒も使用可能なため安全性に優れる。

【0035】上記基板に、ArFエキシマレーザー露光装置（NA=0.55）を用いて寸法0.13μmから1μmの各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド5%水溶液で30秒現像した後水洗して、180℃60秒熱処理した。ハターン露光部を走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量40mJ/cm²に対して、最小寸法0.13μmのハターンが形成されたことを確認した。また、周期型位相シフトマスクを用いた場合には、寸法80nmのハターンを形成できた。

【0036】また、表面上に段差を有する基体上でハターン形成を行うことも可能であるが、その際プラズマCVDにより露光形成したレジスト膜を、露光後のハターン形成後に、

above-mentioned pattern formation method. In case of MOS semiconductor, directly pattern formation and amorphous silicon or metal or other gate material of the silicon nitride film which is used for mask of LOCOS field oxidation pattern formation, the above-mentioned pattern formation method can be utilized with various step such as pattern formation of tungsten and copper or other metallization material and formation of through hole. In this case, it is desirable to expose making use of ArF excimer laser stepper. step because of simple there is a benefit where throughput and the yield are good. In addition, because dimensional control is good, threshold voltage of gate the LSI where performance which held down scatter is good can be reproduced.

[0033] After substrate fabrication, it is good removing above-mentioned pattern, but without removing if remainder it leaves in semiconductor device, production step more becomes simple. In this case because dielectric constant is small in comparison with CVD silicon oxide film, etc. in addition does not include organic fraction in above-mentioned pattern there is a or other benefit where reliability is high. In addition, also it is possible to use with structural or other reason of the device, combining with conventional CVD membrane and organic polyimide film.

[0034]

< Embodiment of Invention >

(Working Example 1) On substrate spin coating it did xylene 15 weight percent solution of poly hydro silazane with condition of the 2000 rpm 60 second. after that 3 min thermal processing did with 80 °C, formed the film thickness 300 nm resist film. As for poly hydro silazane uniform thin film of film thickness 30 to 1000 nm is formable in the preparation with spin coating. In addition, solvent of alcohol because of useable it is superior in safety.

[0035] Various pattern of dimension 0.13 μm to 1 μm were exposed to above-mentioned substrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). Next 30 second after developing, with tetramethyl ammonium hydroxide 5 % aqueous solution water wash doing, the 180 °C 60 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verified that pattern of minimum dimension 0.13 μm was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 40 mJ/cm². In addition, when cycle type phase shifting mask is used, pattern of dimension 80 nm could be formed.

[0036] In addition, also it is possible to do pattern formation on group body which possesses step on surface, but at that

[0037] 本実施例では、ポリヒドロシラザンをレジストに用いたが、シラザン結合を持つ物質で露光により光酸化する材料なら本実施例に示したものに限らない。

[0038] 本実施例により、実用的な感度でArF露光を用いて、高いドライエッチ耐性を持つ微細パターンを形成することができた。

[0039] (実施例2) ポリメチルシルセスキオキサンと、ポリヒドロシラザンの4:1の混合物は、ArFエキシマレーザーに対し0.5 μm の膜厚で70パーセントの透過率を持つ。上記混合物のエチルセルソルブ10重量パーセント溶液を2000 rpm 60秒の条件で回転塗布し、その後80°Cで3分熱処理して、膜厚300 nmのレジスト膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置 (NA=0.55) を用いて寸法0.2 μm から1 μm の各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロキシド5%水溶液で30秒現像した後水洗し、160°C 40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量60 mJ/cm²に対して、寸法0.2 μm のパターンが形成されたことを確認した。

[0040] 本実施例により、ドライエッチング耐性の高い微細レジストパターンの形成できた。

[0041] (実施例3) シリコン基体上にポリヒドロシラザンとトリクロロフェノール(ラジカル発生剤)を重量比10:1混合溶液を4000 rpm 60秒の条件で回転塗布し、その後80°Cで3分熱処理して、膜厚300 nm感光膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置 (NA=0.55) を用いて0.13 μm から1 μm の寸法のパターンを露光した。その後テトラメチルアンモニウムハイドロキシド5%水溶液で30秒現像した後、水洗して160°C 40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量5 mJ/cm²に対して、寸法0.13 μm のパターンが形成されたことを確認した。

[0042] 本実施例では高感度化のためラジカル発生剤としてトリクロロフェノールを用いたが、露光によってラジカルを発生させるものであれば本実施例にとらわれない。例えば、塩素系化合物や、臭素系化合物、溴素系化合物等が考えられるが、使用する化合物の吸収係数によってシラザン含有量が異なり、配合比率を調整する必要がある。

[0037] With this working example, poly hydro silazane was used for resist, but if with exposure with substance which has silazane connection material which photooxidation is done it does not limit to those which are shown in this working example.

[0038] With this working example, making use of ArF exposure, it was possible with the practical sensitivity to form fine pattern which has high dry etching resistance.

[0039] (Working Example 2) Blend of 4:1 of poly methyl silsesquioxane and poly hydro silazane has transmittance of the 70 percent with film thickness of 0.5 μm vis-a-vis ArF excimer laser. spin coating it did ethyl cellosolve 10 weight percent solution of above-mentioned blend with condition of 2000 rpm 60 second, after that 3 min thermal processing did with 80°C, formed resist film of film thickness 300 nm. Various pattern of dimension 0.2 μm to 1 μm were exposed to above-mentioned substrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). Next 30 second after developing, with tetramethyl ammonium hydroxide 5% aqueous solution water wash doing, the 160°C 40 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verified that pattern of dimension 0.2 μm was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 60 mJ/cm².

[0040] With this working example, fine resist pattern where dry etching resistance is high it could form.

[0041] (Working Example 3) On silicon group body poly hydro silazane and trichloro phenol (radical generator) spin coating it did weight ratio 10:1 mixed solution with condition of 4000 rpm 60 second, after that 3 min thermal processing did with the 80°C, formed film thickness 300 nm photosensitive film. pattern of dimension of 0.13 μm to 1 μm was exposed to above-mentioned substrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). after that 30 second after developing with tetramethyl ammonium hydroxide 5% aqueous solution, the water wash doing 160°C 40 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verified that pattern of dimension 0.13 μm was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 5 mJ/cm².

[0042] With this working example because of increasing sensitivity trichloro phenol was used as radical generator, but if it is something which generates radical due to exposure, it is not restricted by this working example. You can think, for example chlorine compound and bromine compound and iodine

compound, but thermal stability is necessary.

【0043】本実施例により、ArF露光により高感度にレジストパターンを形成できた。

【0044】（実施例4）シリコン基体上にポリヒドロシラゼンとチタンアルコキシド4:1の10重量パーセント溶液を3000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚200nmレジスト膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置（NA=0.55）を用いて0.13μmから1μmの寸法のパターンを露光した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド5%水溶液で30秒現像した後水洗して、100℃40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量40mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0045】上記パターンを用いて、タングステン膜をフッ素系ガスを用いてドライエッチングしたところ、CVD法によって形成したシリコン酸化膜ハードマスクとして用いた場合に比べて上記下地タングステン膜に対してエッチング選択比が2倍向上した。本実施例では、ポリヒドロシラゼンにチタンアルコキシドを混合した材料を用いたが、シラゼン結合を持つ物質で露光により光酸化する材料と、ドライエッチング耐性を向上させる金属含有物との混合物なら本実施例にとられず使用することができる。

【0046】（実施例5）次に図2を用いて本発明を用いたMOS半導体の装置の製造方法について説明する。

【0047】（1）LOCOS形成

シリコン基体201を熱酸化202した後、実施例2に示した方法を用いてLOCOSマスクレジストパターン203を形成した（図2a）。次にこれをマスクとしてフィールド酸化を行ってLOCOS204形成を行った。その後アクティブ領域のレジストパターン膜、酸化シリコン膜を除いた（図2b）。

【0048】（2）ゲート形成

次にドライ酸化によってゲート酸化205を行った後、酸化シリコン膜上にCVDにより膜厚0.2μmのリンをドーピングしたアモルファスシリコン膜206を形成し、この基体上に実施例1に示した方法を用いてゲート加工用レジストパターン207を形成した（図2c）。上記パターンをマスクとして、塩素（+酸素）をエッチングガスとしてECR微波プラズマエッチングをおこなった後シリコンゲート208を形成した。

[0043] Resist pattern could be formed in high sensitivity with this working example, with ArF exposure.

[0044] (Working Example 4) On silicon group body spin coating it did 10 weight percent solution of poly hydro silazane and thietanium alkoxide 4:1 with condition of 3000 rpm 60 second, after that 3 min thermal processing did with 80 °C, formed film thickness 200 nm resist film. pattern of dimension of 0.13 μm to 1 μm was exposed to above-mentioned substrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). 30 second after developing, with tetramethyl ammonium hydroxide 5 % aqueous solution water wash doing, 100 °C 40 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verified that pattern of dimension 0.13 μm was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 40 mJ/cm².

[0045] Making use of above-mentioned pattern, tungsten film making use of the fluorine type gas when dry etching it does, as silicon oxide film hard mask which was formed with the CVD method in comparison with when it uses selected etching ratio 2-fold improved vis-a-vis above-mentioned substrate tungsten film. But with this working example, material which mixes titanium alkoxide to poly hydro silazane was used, with substance which has silazane connection with exposure if the mixture of material which photooxidation is done and dry etching resistance metal-containing ones which improve you can use not to be restricted by this working example.

[0046] (Working Example 5) Next you explain concerning manufacturing method of equipment of MOS semiconductor which uses this invention making use of Figure 2.

[0047] (1) LOCOS formation

LOCOS mask resist pattern 203 was formed thermal oxidation 202 after doing silicon group body 201, making use of method which is shown in Working Example 2 (Figure 2a). Next doing field oxidation with this as mask, it formed LOCOS 204, after that resist pattern film of active region, silicon oxide film was removed (Figure 2b).

[0048] (2) Gate formation

Next after doing gate oxidation 205 with dry oxidation, amorphous silicon film 206 which phosphorus of film thickness 0.2 μm doped is done was formed on silicon oxide film with CVD, the gate processing use resist pattern 207 was formed making use of method which on this substrate is shown in Working Example 1 (Figure 2c). ECR microwave plasma etching was done and with above-mentioned pattern as mask with chlorine

【0049】エッチングガスとして塩素ガスを用いたが、ポリシリコンのエッチングガスとして用いられるガスなら、本実施例にとらわれず使用できる。例えば臭酸（+酸素）等の臭素系ガス、又はフッ素系ガスを用いてもよい。

【0050】また、本実施例と同様にして、アモルファスシリコンゲート、メタルゲート等の加工を行うことができる。

【0051】 3) コンタクトホール形成

上記ゲート加工用レジストパターンを除去せずに通常のLDD形成プロセスに従いソースドレイン208の形成を行った後、シリコン酸化膜による絶縁膜を形成し平坦化210した。その基体上に0.7 μ m膜厚のノボラック樹脂膜211を回転塗布により形成してハードベイクした。その後実施例3に示した方法を用いてコンタクトホール用レジストパターン212の形成をした（図2e）。次にこれをマスクとした酸素リアクティブイオンエッチングにより下地ノボラック樹脂にパターンを転写した。更にこれをマスクとしてテトラクロロカーボン（+酸素）をエッチングガスに用いてシリコン酸化膜のドライエッチングを行いコンタクトホール213を形成した（図2f）。その後アッシングにより上記樹脂を取り除いた。

【0052】 4) 配線形成

配線すべき層にスパッタ法により膜厚0.5 μ mのアルミニウム膜214を形成した後、実施例4に示した方法を用いて配線用レジストパターン215形成した（図2g）。次にこれをマスクとしてテトラクロロカーボン（+塩素）をエッチングガスに用いたドライエッチングを行い配線216を形成した（図2h）。

【0053】エッチングガスは上記ガスに限らず適宜に変更できる。例えばトリクロロボロン+塩素（+テトラクロロカーボン）等のエッチングガスを用いることもできる。

【0054】上記と同様にして、タンゲステン、チタンナイトライド、銅等の配線パターン形成を行うことができるが、エッチング方法についてはそれぞれ最適化が必要である。

【0055】なお、ここには示さないが、本発明によるパターン形成方法はMOS半導体装置の他の構成要素（例えばDRAMや強誘電体メモリーにおけるキャパシタの加工等に用いる事ができる。本発明によるレジストパターンは極めてドライエッチング耐性に優れるため、これをマスクとして自

[0049] If gas which is used chlorine gas was used as etching gas but, as the etching gas of polysilicon, you can use not to be restricted by this working example. Making use of for example hydrobromic acid (+ oxygen) or other bromine type gas, or fluorine type gas it is good.

[0050] In addition, it is possible to do amorphous silicon gate and metal gate or other processing, to similar to this working example.

[0051] (3) Contact hole formation

Without removing above-mentioned gate processing use resist pattern after forming source drain 208 in accordance with conventional LDD forming process, it formed insulating film due to silicon oxide film and the planarization 210 did. Forming novolac resin film 211 of 0.7 μ m film thickness on substrate with spin coating, hard bake it did. contact hole was formed resist pattern 212 after that making use of the method which is shown in Working Example 3, (Figure 2 e). pattern was copied to substrate novolac resin with oxygen reactive ion etching which designates this as mask next. Furthermore using tetrachloro carbon (+ oxygen) for etching gas with this as mask, it did dry etching of silicon oxide film and formed contact hole 213 (Figure 2 f). Above-mentioned resin was removed after that due to the ashing.

[0052] (4) Metallization

Resist pattern 215 for metallization it formed in layer which metallization it should do after forming aluminum film 214 of film thickness 0.5 μ m with sputtering method, making use of method which is shown in Working Example 4 (Figure 2 g). Next dry etching which uses tetrachloro carbon (+ chlorine) for etching gas with this as the mask was done and metallization 216 was formed (Figure 2 h).

[0053] It can modify etching gas suitably not just above-mentioned gas. It is possible also to use for example trichloro boron + chlorine (+ tetrachloro carbon) or other etching gas.

[0054] To similar to description above, it is possible to do tungsten, the titanium nitride and copper or other metallization pattern formation, but respective optimization is necessary concerning etching method.

[0055] Furthermore, it does not show here. As for pattern formation method due to this invention other constituent of MOS semiconductor device, it is possible to use for for example DRAM and processing etc of capacitor in the ferroelectric memory resist pattern due to this invention because it is

【0056】以上の工程を用いてMOS集積回路を製作し、その動作を確認した。本実施例により従来と比べて製造工程の工程数を削減できた。

【0057】以上、MOS LSIの基本パターンに本発明を適用した例について述べたが、本実施例にとらわれずLSIの他の工程や、さらに他の種類や材質の半導体装置、例えばバイポーラLSIやオプティカルエレクトロニクスIC、レーザー、ガリウム砒素系半導体等に適用することもできる。その場合、被加工材、感光材の種類、露光方法、現像方法、エッチング方法やガス等を、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて自由に変更することができる。レジスト膜厚、塗布条件、エッチングガス等の条件は変更、最適化する事が望ましい。

【0058】

【発明の効果】以上本発明によれば、被加工材を主表面に有する基体上に形成したシラザン結合を含むレジスト膜に、選択的に光を照射して露光部を直接光酸化し、これを現像して露光部又は未露光部を選択的に除去してレジストパターンを形成することにより、高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、優れた寸法制御性を有するパターン形成が可能である。さらに、上記パターンをマスクとしてデバイス材料をエッチングすることにより工程数の少ない低コストの半導体製造装置製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を示す模式図である

【図2】本発明を用いた実施例を示す模式図である

【図3】本発明の工程と従来技術の工程の対比を示す模式図である。

【符号の説明】

301... 下地被加工材料、302... 酸化シリコン膜、303... 有機レジストパターン、101... 露光光、102... ポリヒ

as mask, the etching doing is possible.

[0056] MOS integrated circuit was produced making use of step above operation was verified. number of steps of production step could be reduced with this working example in comparison with until recently.

[0057] You expressed above, concerning example which applies this invention to the basic pattern of MOS LSI other step of LSI and, furthermore other types and semiconductor device of material, it is possible also, but not to be restricted by this working example to apply to for example bipolar LSI and the optical electronic IC, laser and gallium arsenide semiconductor etc. In that case, it is possible to change freely, types of material being fabricated and photosensitive material, exposure method, developing method, etching method and gas etc, if it does not deviate, in gist of this invention, but resist film thickness, the application condition and etching gas or other condition modification and optimization doing are desirable.

[0058]

[Effects of the Invention] According to or more this invention, irradiating selectively light to resist film which includes silazane connection which was formed on group body which possesses material being fabricated in main surface, photooxidation doing exposed part directly, developing this and selectively removing exposed part or the unexposed part high resolution and big dry etching resistance, pattern formation which possesses the dimensional control which is superior is possible by forming resist pattern. Furthermore, with above-mentioned pattern as mask semiconductor manufacture equipment manufacture of the low cost where number of steps is little by etching doing device material becomes possible.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a schematic diagram which shows principle of this invention.

[Figure 2] It is a schematic diagram which shows Working Example which uses this invention.

[Figure 3] It is a step of this invention and a schematic diagram which shows contrast of the step of Prior Art.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

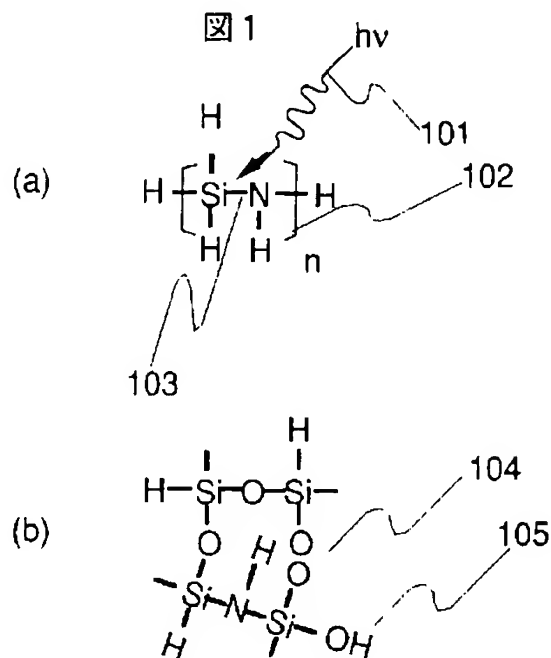
301... substrate workpiece, 302... silicon oxide film, 303... organic resist pattern, 101... exposure light, 102... poly

ナイトライド膜、203... LOCOSレジストパターン、204... LOCOS、205...ゲート酸化膜、206...ゲートポリシリコン、207...ゲートレジストパターン、208...ソース・ドレイン、209...ゲート、210...層間絶縁膜、211...ノボラック樹脂膜、212...コンタクトホールレジストパターン、213...コンタクトホール、214...配線材料膜、215...配線レジストパターン、216...配線。

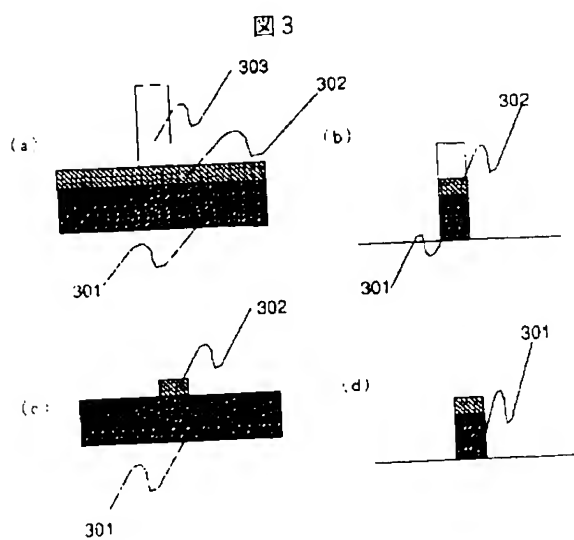
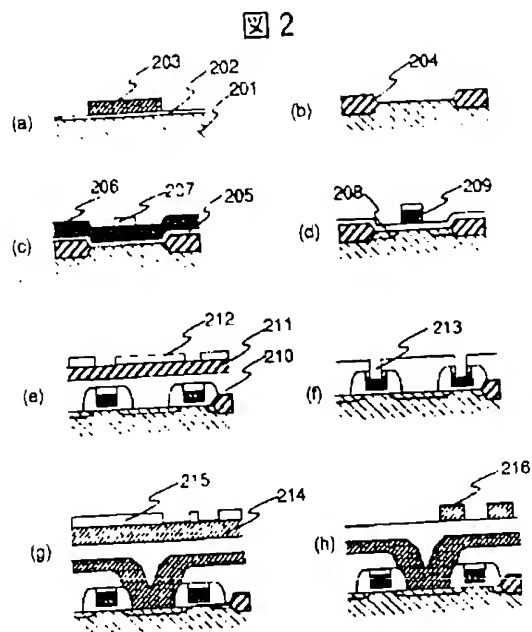
202... silicon nitride membrane, 203... LOCOS resist pattern, 204... LOCOS, 205... gate oxide film, 206... gate polysilicon, 207... gate resist pattern, 208... source * drain, 209... gate, 210... interlayer insulating film, 211... novolak resin film, 212... contact hole resist pattern, 213... contact hole, 214... metallization material film, 215... metallization resist pattern and 216... metallization.

【図1】

[Figure 1]



[Figure 2]



[Figure 3]

[Figure 3]